

7. Научно-образовательный портал о системах очистки воды. Методы и способы очистки воды http://www.oil-filters.ru/water_cleaning_methods.php
8. Обзор способов и методов очистки питьевой воды <http://lifezone.su/obzor-sposobov-i-metodov-ochistki-pitevojj-vody/>

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ УРАНА(V) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Шатковский Я.А. *, Александров Д.Е., Волкович В.А.*

Уральский федеральный университет г. Екатеринбург, Россия

Shatvaros@mail.ru

Аннотация: реакция хлористого уранила с водородом была изучена в широком диапазоне образования щелочного хлорида, между 350 и 850 оС. Реакция приводит к образованию комплексных ионов урана (V) и диоксида урана. Обсуждено влияние температуры и катионов второй координационной сферы на спектры поглощения.

Ключевые слова: уран, уранил, ураноил, хлоридные расплавы, электронные спектры поглощения, высокотемпературная спектроскопия, окислительно-восстановительные реакции.

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF URANIUM(V) IONS IN ALKALI CHLORIDE MELTS

*Shatkovskiy Ya. *, Aleksandrov D., Volkovich V.*

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. reaction of uranyl chloride with hydrogen was studied in a range of alkali chloride based melts between 350 and 850 oC. The reaction led to the formation of soluble uranium(V) dioxochloro-species and solid uranium dioxide. The effect of temperature and second coordination sphere cations on the absorption spectra is discussed.

Key words: uranium, uranil, uranoil, chloride fusions, electronic ranges of absorption, high-temperature spectroscopy, oxidation-reduction reactions.

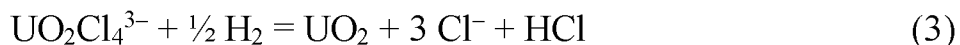
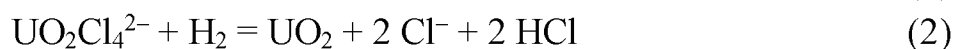
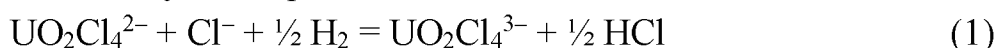
Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов являются перспективными рабочими средами для организации процессов электролитического получения оксидного ядерного топлива и пирохимической переработки облучённого ядерного топлива. Уран является поливалентным металлом и в кислородсодержащих электролитах может присутствовать в виде комплексных ионов уранила $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ и ураноила $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$. Соединения ураноила являются наименее исследованными среди всех урановых соединений. В среде хлоридных расплавов они обладают гораздо более высокой устойчивостью, чем в водных растворах [1]. Водород может быть использован для восстановления ионов $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ до $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ [2]. Целью настоящей работы являлось исследование условий образования кислородсодержащих ионов урана(V), UO_2^+ , в хлоридных расплавах, регистрация электронных спектров поглощения (ЭСП), установление влияния температуры и катионного состава расплава на ЭСП ионов ураноила.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в расплавах на основе LiCl и CsCl (при 750 °C), эвтектических смесей LiCl–KCl (58 мол. % LiCl, при 450–750 °C), LiCl–KCl–CsCl (57,5 мол. % LiCl, 16,5 мол. % KCl, при 350–750 °C), NaCl–CsCl (34 мол. % NaCl, при 550–850 °C), эквимольной смеси NaCl–KCl (50 мол. % NaCl, при 750–850 °C).

Результаты и их обсуждение

При пропускании водорода через уранилсодержащий хлоридный расплав возможно протекание следующих реакций:



В ходе реакции цвет расплава изменяется с жёлтого (характерного для ионов $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$) до зелёного, а в ЭСП в видимой области спектра проявляются две характерные полосы, обусловленные электронными переходами в ионе $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$, рисунок 1. Средняя степень окисления урана в расплаве при этом становится меньше шести, но более пяти. Только в случае расплавов на основе LiCl цвет восстановленного расплава был оранжевым, а средняя степень окисления урана снизилась до 4,45–4,9. Возможно, что в данном случае наряду с ионами $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ в расплаве образуются ионы урана(IV). Профиль спектральной кривой и цвет расплава свидетельствуют об отсутствии в расплаве чисто

хлоридных ионов урана(IV), UCl_6^{2-} . Возможно, что в данном случае образуются растворимые кислородсодержащие формы урана(IV), содержащие группировку UO^{2+} . Образование подобных оксокатионов было ранее описано для расплавов на основе MgCl_2 и KCl-MgCl_2 [4].

Для получения данных о значениях энергии электронных переходов в комплексном ионе $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ было выполнено разложение ЭСП на индивидуальные компоненты (рисунок 2). Положение максимумов индивидуальных полос определяли по второй производной экспериментальных спектральных кривых. Данные об энергиях электронных переходов в комплексном ионе ураноида в различных расплавах на основе хлоридов щелочных металлов при различных температурах представлены в таблице 1.

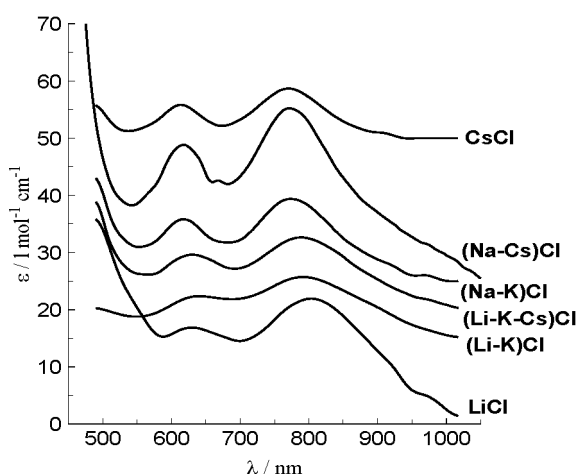


Рисунок 1 – Влияние состава соли-растворителя на ЭСП ионов урана(V) в расплавах хлоридов щелочных металлов при 750 °С.

Состав расплава указан для каждого спектра. Средняя степень окисления ионов урана в расплавах (снизу вверх) составляла 4.75; 5.0; 5.09; 5.15; 5.24; 5.31.

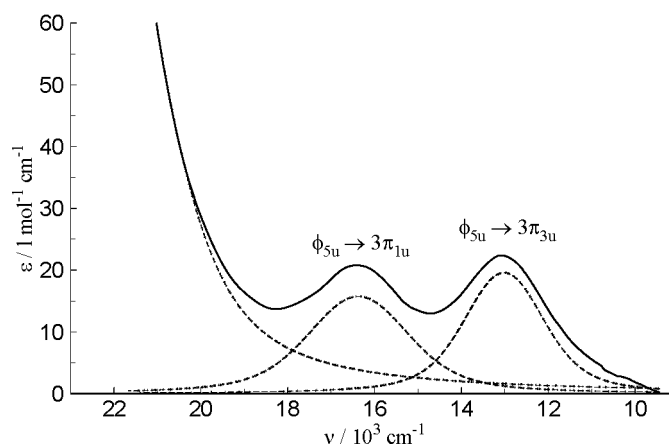


Рисунок 2 – ЭСП ионов $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ в расплаве NaCl-CsCl с разложением на индивидуальные компоненты.

Таблица 1 – Энергии электронных переходов в комплексном ионе $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$

Расплав	Радиус катиона, Å	T, °C	Энергия перехода, см ⁻¹	
			$\varphi_{5u} \rightarrow 3\pi_{3u}$	$\varphi_{5u} \rightarrow 3\pi_{1u}$
LiCl	0.78	750	12490	15490
LiCl–KCl	1.00	450	12520	15710
“	“	550	12640	15720
“	“	650	12530	15820
“	“	750	12600	15710
LiCl–KCl–CsCl	1.097	350	12390	15770
“	“	450	12490	15790
“	“	550	12620	15680
“	“	650	12530	15770
“	“	750	12750	15780
NaCl–KCl	1.16	750	12880	16160
“	“	850	12940	16280
NaCl–CsCl	1.43	550	12930	16060
“	“	650	12920	16160
“	“	750	12930	16200
“	“	850	13020	16370
CsCl	1.65	750	13000	16310

Температура не оказывает явно выраженного влияния на энергию электронных переходов в спектрах ионов $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$, рисунок 3. Энергия обоих переходов либо остаётся неизменной, либо слегка увеличивается с температурой. Влияние катионного состава расплава было более выраженным. Катионы щелочных металлов образуют вторую координационную сферу вокруг хлоридного комплекса ураноида. Увеличение радиуса катиона щелочного металла привело к смещению энергии обоих наблюдаемых переходов в область высоких энергий, рисунок 4.

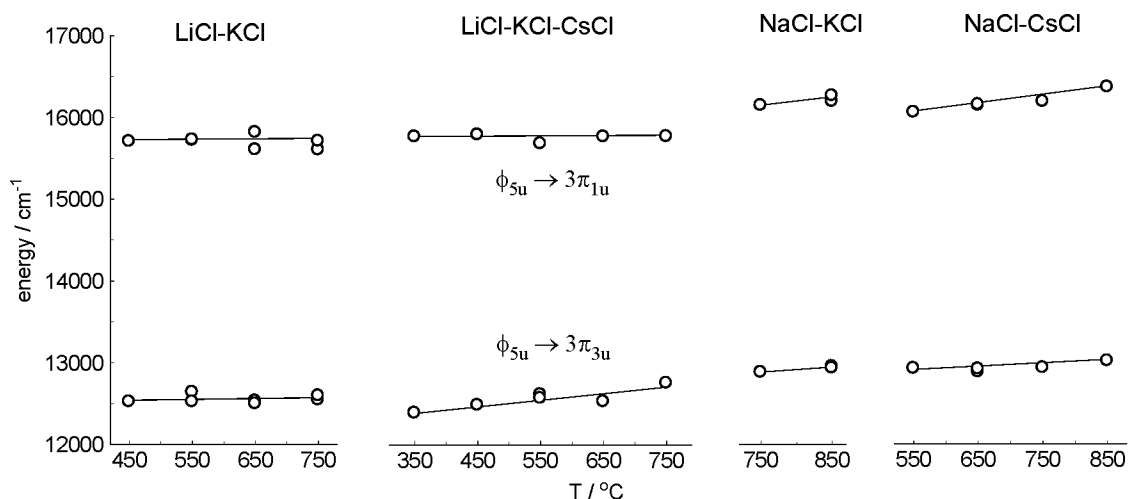


Рисунок 3 – Влияние температуры на энергии электронных переходов в ионе $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ в расплавах хлоридов щелочных металлов

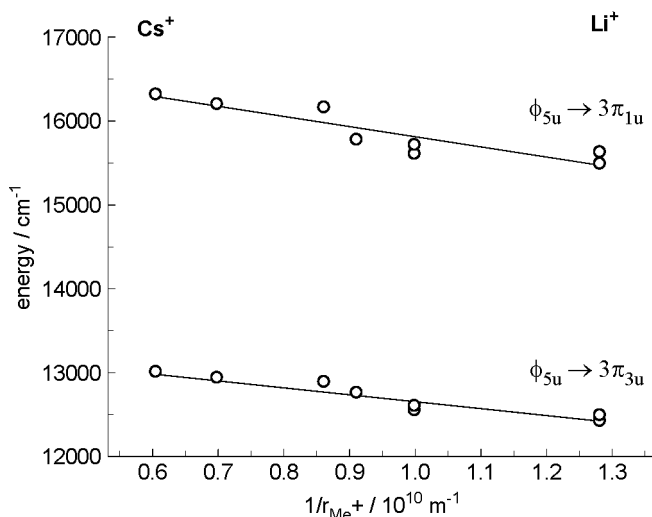


Рисунок 4 – Влияние радиуса катионов расплава на энергию электронных переходов в ионе $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов при 750 °C

Интересной особенностью, обнаруженной для ЭСП ураноилсодержащих расплавов, является зависимость энергии электронных переходов от поляризующей способности (ионного момента) катионов внешней координационной сферы. Для ионов $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ энергии обоих переходов возрастали с уменьшением ионного момента катиона щелочного металла, что свидетельствует о том, что устойчивость диоксохлорионов урана(V) в расплавах возрастала при увеличении радиуса катионов щелочных металлов из-за уменьшения поляризующего воздействия катионов второй координационной сферы. По мнению авторов, это первый случай, когда такой эффект наблюдался в расплавленных солевых системах.

Реакция взаимодействия урана (VI) водородом в хлоридах щелочных металлов приводит к образованию ионов ураноида и двуокиси урана. Природа вторых катионов сферы координации имеет более явный эффект на энергии электронных переходов в $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ комплексных ионах, чем температура.

Список литературы

1. V. A. Volkovich, D. E. Aleksandrov, T. R. Griffiths, B. D. Vasin, T. K. Khabibullin and D. S. Maltsev, *Pure Appl. Chem.* 82, 1701–1717 (2010).
2. S. Dai, L. M. Toth, G. D. Del Cul and D. H. Metcalf, *J. Phys. Chem.* 100, 220–223 (1996).
3. I. B. Polovov, V. A. Volkovich, J. M. Charnock, B. Kralj, R. G. Lewin, H. Kinoshita, I. May and C. A. Sharrad, *Inorg. Chem.* 47, 7474–7482 (2008).
4. V. A. Volkovich, B. D. Vasin, D. S. Maltsev and D. E. Aleksandrov, Russian Federation Patent No. 2,518,426 (01 August 2012).
5. A. I. Busev, V. G. Tiptsova and V. M. Ivanov, *Handbook of the Analytical Chemistry of Rare Elements* (Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, 1970), p. 112.